

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07122305
PUBLICATION DATE : 12-05-95

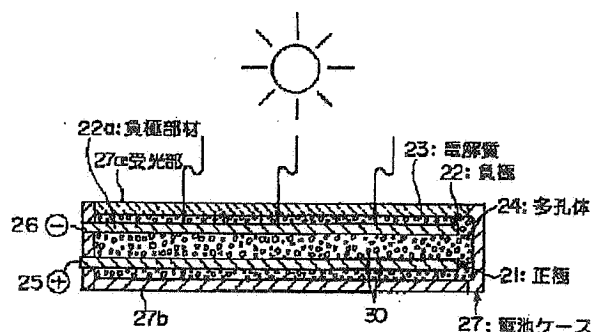
APPLICATION DATE : 26-10-93
APPLICATION NUMBER : 05267612

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>;

INVENTOR : OGATA TSUTOMU;

INT.CL. : H01M 14/00

TITLE : SEALED LIGHT OXYGEN SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a two electrode system sealed light oxygen secondary battery capable of charging.

CONSTITUTION: A positive electrode 21 made of an oxygen catalyst, a negative electrode 22 made of a metallic negative electrode member 22a, an electrolyte 23 in contact with the positive electrode 21 and the negative electrode 22, and a battery case 27 into which the positive electrode 21, the negative electrode 22, and the electrolyte 23 are accommodated are arranged. A light receptor 27a from which rays enters the negative electrode member 22a is installed in the battery case 27. The electrolyte 23 is absorbed and held in a porous body 24. A battery is discharged with the oxidation reaction of the negative electrode member 22a and the reduction reaction of oxygen. By exposing the discharge product on the negative electrode member 22a to light energy, the discharge product is reduced, and at the same time oxygen is produced for charging. A charger is unnecessary because charge is conducted by light. Battery structure is simplified in two electrode system of the positive electrode and the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-122305

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 14/00

識別記号

庁内整理番号

P

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-267612

(22)出願日 平成5年(1993)10月26日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 阿久戸 敬治

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 高橋 雅也

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 加藤 直樹

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

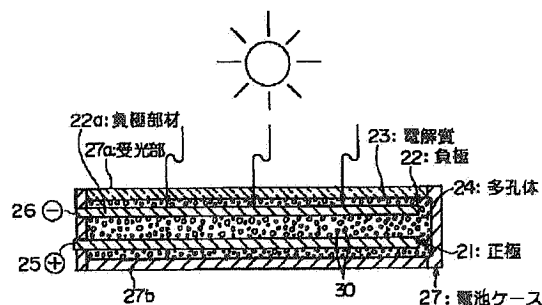
(54)【発明の名称】 密閉型光酸素2次電池

(57)【要約】

【目的】 充電可能な2電極系の密閉型光酸素2次電池を提供する。

【構成】 酸素触媒からなる正極21と、金属製の負極部材22aからなる負極22と、これら正極21と負極22とに接触する電解質23と、正極21と負極22と電解質23とが収容される電池ケース27とを有する。この電池ケース27に、負極部材22aに光を入射する受光部27aを配設する。電解質23は、多孔体24に吸収・保持させる。負極部材22aの酸化反応と酸素の還元反応とで放電する。この放電により負極部材22aに生成した放電生成物に光エネルギーを作用させることにより、該放電生成物を還元させるとともに、酸素を生成して充電する。

【効果】 光充電するので充電器を不要にでき、正極と負極との2電極系の簡単な構造になり、電池構造を簡易化することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素触媒からなる正極と、金属製の負極部材からなる負極と、これら正極と負極とに接触する電解質と、上記正極と上記負極と上記電解質とが収容される電池ケースとを有し、該電池ケースには、上記負極をなす負極部材に光を入射する受光部が設けられた密閉型光酸素2次電池であって、上記電解質は、多孔体に吸収・保持され、上記負極部材の酸化反応と酸素の還元反応により放電され、該放電により負極部材に生成した放電生成物に光エネルギーを作用させることにより、該放電生成物を還元させるとともに酸素を生成して充電されることを特徴とする密閉型光酸素2次電池。

【請求項2】 上記電解質には、酸素が溶存され、光照射充電時に負極で生成された酸素と上記電解質中の酸素との両方が上記正極における放電反応の活性物質として作用することを特徴とする請求項1記載の密閉型光酸素2次電池。

【請求項3】 上記多孔体には、該多孔体の空隙に酸素が保持され、光照射充電時に上記負極で生成された酸素と多孔体中の酸素の両方が上記正極における放電反応の活性物質として作用することを特徴とする請求項1記載の密閉型光酸素2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充電と放電の双方が可能な2次電池に係わり、光エネルギーによる充電が可能であり、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた密閉型光酸素2次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】太陽可視光等の光エネルギーで発生した酸素の酸化還元反応を利用して発電する試みは、以前からなされており、この種の電池としては、図5に示すように、US-A-4042758の光化学電池が知られている。ここで、符号1は光化学電池であり、この光化学電池1は、パイプ状のユージオメーター2と、このユージオメーター2を中心に並設されたパイプ状のライトアーム3およびレフトアーム4とを有する。これらユージオメーター2、ライトアーム3、レフトアーム4では、これらの内部が連通されている。

【0003】これらライトアーム3、レフトアーム4には、これらを密封する上部止め栓3a、4a、下部止め栓3b、4bがそれぞれ設けられている。これらライトアーム3とレフトアーム4とは、これらを連通させるブリッジ5でそれぞれ接続されている。また、ユージオメーター2には、中央バルブ2aが上部に形成され、下部がブリッジ5に連通されている。これらライトアーム3、レフトアーム4、ブリッジ5には、電解質6が充填されている。

【0004】また、ライトアーム3には、上部に空気10が充填され、下部に電解質6が充填され、この電解質

6の中にアノード7が配されている。一方、レフトアーム4には、上部に空気11が充填され、下部に電解質6が充填され、これら空気11と電解質6とにわたってカソード8が配されている。これらアノード7とカソード8とは、それぞれ導線7a、8aが接続され、これら導線7a、8aは負荷9を介して接続されている。

【0005】また、アノード7に光を照射する光源12が、ライトアーム3の外側付近に隣接設置されている。この光源12は、水銀ランプ13と、この水銀ランプ13の光を集束してアノード7に照射するレンズ14とから構成されている。このような光化学電池10は、表面に二酸化チタンを形成したアノード7に光エネルギーを照射することにより、酸素を発生させる。この酸素をアノード7から白金製カソード8に導いて還元させることにより、光エネルギーを電気化学的に電気エネルギーに変換するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の光化学電池にあつては、光エネルギーを照射している間のみ発電するため、光エネルギー蓄積機能、すなわち、2次電池機能がなく、光照射下でなければ放電できないという欠点があった。また、光エネルギーから電気化学エネルギーへの変換に比較的高価な半導体材料よりなるアノード7が必要であり、このアノード7の存在なしには、光充電が行えず、光電池として機能しないという問題があった。さらに、比較的大電流の放電を行うためには、アノード7で発生した酸素をカソード8へ速やかに移動させる必要があるが、従来の光化学電池では、電解質6中の酸素の移動速度が遅いため、大電流の放電ができないという欠点があった。

【0007】ところで、従来の光化学電池は、光エネルギーにより酸素を発生させるための光電極として機能するアノード7と、酸素を還元するためのカソード8との二つの電極よりなる二電極系で構成される。この従来の光化学電池は、2次電池としての機能を有していないため、2電極系で構成しても問題はない。しかし、2次電池機能（光エネルギー蓄積機能）を有する光化学2次電池を実現するためには、いわゆる放電反応を行うための正極および負極と、光エネルギーを電気化学的に変換して充電反応を進行させるための光電極とが必要になる。このため、正極、負極、光電極の少なくとも三つ以上の電極が必要になり、この光化学2次電池は3電極以上の系で構成しなければならず、光化学2次電池の構造が複雑になるという欠点があった。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、光エネルギーの蓄積、すなわち、光エネルギーによる充電が可能であり、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた光酸素2次電池を提供することにある。特に、その主眼は、半導体や、光化学励起物質よりなる光電極が不要な2電極系よりなる簡単な構成で、かつ、正

極活物質である酸素の正極表面への速やかな移動が可能な構成にすることにより、大電流放電が可能な密閉型光酸素2次電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の密閉型光酸素2次電池は、酸素触媒からなる正極と、金属製の負極部材からなる負極と、これら正極と負極とに接触する電解質と、上記正極と上記負極と上記電解質とが収容される電池ケースとを有し、該電池ケースには、上記負極をなす負極部材に光を入射する受光部が設けられた密閉型光酸素2次電池であって、上記電解質は、多孔体に吸収・保持され、上記負極部材の酸化反応と酸素の還元反応により放電され、該放電により負極部材に生成した放電生成物に光エネルギーを作用させることにより、該放電生成物を還元させるとともに酸素を生成して充電されることを特徴とするものである。

【0010】請求項2記載の密閉型光酸素2次電池は、上記電解質には、酸素が溶存され、光照射充電時に負極で生成された酸素と上記電解質中の酸素との両方が上記正極における放電反応の活物質として作用すること

【0011】請求項3記載の密閉型光酸素2次電池は、上記多孔体には、該多孔体の空隙に酸素が保持され、光照射充電時に上記負極で生成された酸素と多孔体中の酸素の両方が上記正極における放電反応の活物質として作用すること

【0012】

【作用】本発明の密閉型光酸素2次電池にあっては、金属製の負極部材の表面に生成される放電生成物が半導体特性を示し、この放電生成物の光反応を利用することにより、光充電反応が実現される。これにより、負極を半導体電極で構成する必要がなくなる。また、電解質を多孔体に吸収・保持させたので、多孔体に保持された電解質中に空隙が形成され、負極と正極との間に、気体が移動する通路が形成される。このため、光充電時に負極で生成され、電池内に蓄積された酸素を、放電時に正極の酸素触媒上へ素早く拡散することが可能になる。また、本発明は、正極表面に酸素と電解質と酸素触媒とによる気-液-固の3相界面が容易に形成されるので、正極に特に撥水処理を施す必要がなくなる。したがって、正極の酸素触媒が外気中の酸素と接触する構成に

【0013】

【実施例】第1の実施例

まず、本発明の密閉型光酸素2次電池の第1の実施例を、図1および図2を用いて説明する。ここで、図2は本実施例の光酸素2次電池の外観図を示し、図1は図2のX-X'線に沿う断面図である。図中符号21は酸素触媒よりなる正極、22は金属製の負極部材22aからなる負極、23は正極21と負極22とに接触する電

質、24は電解質23を吸収・保持する多孔体、25は正極21に電気的に接続された正極端子、26は負極22に電気的に接続された負極端子、27は電池ケースである。

【0014】この電池ケース27は、角箱状に形成されており、表面を兼ねる光透過材等からなる受光部27aと、裏面に設けられた板状の底部27bとを有する。電池ケース27には、底部27b側に配設された正極21と、受光部27a側に配設された負極22とが並設されて収納され、これら底部27bと正極21との間、正極21と負極22との間、および負極22と受光部27aとの間にそれぞれ多孔体24が収納されている。この多孔体24には、液状電解質23が吸収・保持されている。

【0015】また、電池ケース27は、ABS樹脂やフッ素樹脂等の電解質23に侵されない材質であれば特に限定されない。ただし、電池ケース27の受光部27aは、ガラス、石英ガラス、アクリル、スチロール等の少なくとも可視光の一部や紫外光の一部を透過する（無色あるいは有色の）透明板や透明フィルム等で構成される。もちろん電池ケース27全体をこれら透明板や透明フィルム等の部材で構成してもよい。

【0016】すなわち、光充電反応が進行するためには、照射光が負極22をなす負極部材22aの表面に到達する必要があるが、照射光が電池ケース27によって吸収あるいは反射される結果、負極部材22aの表面に到達する光エネルギーが極端に低下するのを防止するため、受光部27aを透明板や透明フィルムで構成するのが好ましい。

【0017】このような密閉型光酸素2次電池は、電解液23の減少を防止するために、光酸素2次電池の構造を密封構造とし、光照射（充電時）に負極22で生成され、電池ケース27内に蓄積された酸素を、正極活物質として放電する構成にされている。すなわち、電解液23は電池ケース27内に密封されている。このように光酸素2次電池を密封構造とすることにより、酸素を正極活物質とした構成であるにも拘わらず、電解質23の減少を防止して、耐久性に優れた光酸素2次電池を実現できる。

【0018】また、電池ケース27内に蓄積された酸素を放電時に正極21の酸素触媒上に素早く拡散させ、高率（大電流）放電特性を向上させるために、電解質23は多孔体24に吸収・保持される。すなわち、電解質23中に空隙30が形成され、負極22と正極21との間に気体が移動できる通路が形成される。この結果、光充電時に負極22で生成され、電池ケース27内に蓄積された酸素を、放電時に正極21の酸素触媒上に素早く拡散することが可能になる。さらに、電解質23を多孔体24に吸収・保持させることにより、正極21を特に撥水処理を施した酸素触媒で構成しなくても、正極21の

表面に、酸素と電解質23と酸素触媒とによる気-液-固の3相界面が容易に形成され、放電反応を円滑に進行させることができる。

【0019】上記正極21は、カーボン（多孔炭素）や多孔ニッケル、および、これらにPtやPdを担持した多孔性酸素触媒（Pt-C, Pd-C, Pt-Ni, Pd-Ni）、さらに、Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Pt-Co, Pt-Au, Pt-Sn, Pd-Au, Ru-Ta, Pt-Pd-Au, Pt-酸化物, Au, Ag, Ag-C, Ni-P, Ag-Ni-P, ラネーニッケル, Ni-Mn, Ni-酸化コバルト, Cu-Ag, Cu-Au, ラネー銀等の貴金属および合金、ホウ化ニッケル、ホウ化コバルト、炭化タングステン、水酸化チタン、リン化タングステン、リン化ニオブ、遷移金属の炭化物、スピネル化合物、酸化銀、酸化タングステン、遷移金属のペロブスカイト型イオン結晶等の無機化合物、および、バクテリア、非イオン活性剤、フタロシアニン、金属フタロシアニン、活性炭、キノン類等の有機化合物のいずれかで構成されるのが好ましい。

【0020】また、負極22をなす負極部材22aの材料としては、Ti, Zn, Fe, Pb, Al, Co, Hf, V, Nb, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Cd, In, Ge, Sn, Bi, Th, Ta, Cr, Mo, W, Pr, Bi, U等のその酸化物が半導体特性を示す金属、および、これらの複合成分系金属、合金等で構成される。なお、これらの金属は、空気中の酸素、窒素、二酸化炭素、あるいは、電解質23との接触により微量の金属酸化物、窒化物、炭化物、水酸化物、あるいはこれらの複合化合物をその表面に自然生成するが、半導体特性を示す生成物は光充電反応を促進することになり、このような化合物が負極部材22a中に含まれることは好ましい。

【0021】また、電解質23として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩基や、弱酸等の液状電解質が用いられる。また、充電性能は低下するが、硫酸、塩酸等の強酸や塩を使うこともできる。

【0022】多孔体24は、ガラス繊維やポリアミド系繊維不織布、ポリオレフィン系繊維不織布、セルロース、合成樹脂等の電解質23に対する耐久性、すなわち、耐塩基性又は耐酸性を有するものであれば特に限定されない。ただし、光充電に必要な照射光の強度が上記多孔体24に吸収されて減衰するのを避けるため、全多孔体24の中で少なくとも電池ケース27の受光部27aと負極22との間に配される部分は、ガラス繊維のような可視光の一部または紫外光の一部に対する透過性を有する部材で構成するか、又は、薄膜状に形成するのが好ましい。

【0023】第2の実施例

次に、密閉型光酸素2次電池の第2の実施例について、

図3を用いて説明する。図3は本発明の第2の実施例を説明する図であり、図3(A)は第2の実施例の密閉型光酸素2次電池の断面図であり、図3(B)は図3(A)の電解質部分を拡大したときの構成図である。図中、符号28は水溶液の電解質23に溶存させた酸素であり、他の符号は全て第1の実施例と同一である。本実施例においては、電解質23には、水溶液の電解質23中にバブリング等の方法により酸素28が強制的に溶存され、他の構成は、全て第1の実施例と同じである。

【0024】このような密閉型光酸素2次電池では、光照射充電時に負極22で生成された酸素と上記水溶液の電解質23中に溶存させた酸素28の両方が上記正極21における放電反応の活性物質として利用される。

【0025】第3の実施例

次に、密閉型光酸素2次電池の第3の実施例について、図4を用いて説明する。図4(A)は密閉型光酸素2次電池の第3の実施例を示す断面図であり、図4(B)は図4(A)の電解質の部分を拡大したときの構成図である。図中、符号29は多孔体24の空隙30中に保持させた酸素であり、他の符号は、全て第1の実施例と同一である。本実施例において、多孔体24には、酸素ポンプを用いた圧入等の方法により多孔体24の空隙30中に酸素29が強制的に保持され、他の構成は、全て第1の実施例と同じである。このような第3の実施例では、光照射充電時に負極22で生成された酸素と上記多孔体24の空隙30に保持させた酸素29の両方を上記正極21における放電反応の活性物質として作用させることができる。

【0026】以下、上述した実施例における密閉型光酸素2次電池の充放電時の動作を簡単に説明する。放電時には、負極22上で、負極22をなす金属製の負極部材22aと電解質23中の水酸イオンとが反応して、最終的に金属酸化物と水とが生成するとともに、負極端子26を通じて電子を外部負荷に供給する。

【0027】一方、正極21上では、酸素と電解質23と酸素触媒（正極）21により形成される三相界面において、酸素と電解質23中の水及び負極22から負荷を通して供給（放出）されてきた電子とが反応して、水酸イオンを生成する。この放電反応においては、電池系全体では正極21と負極22での反応が相殺される結果、電解質23の減少は全く起きない。結局、本放電反応によって消費されるのは金属製の負極部材22aであり、金属酸化物が生成する。従って、本実施例の密閉型光酸素2次電池を充電することは、金属酸化物を還元することにはほかならない。

【0028】ところで、一般に光充電を実現するためには、正極21と負極22との他に光反応を行うための光電極が必要である。しかし、本実施例の密閉型光酸素2次電池には、このような光電極は存在しない。それにもかかわらず、光充電を行えるのは、以下の理由による。

本実施例においては、上記放電反応により負極22の表面に生成された金属酸化物が、光電極として機能する結果、光電極が存在しなくても光充電反応が進行する。この充電反応を更に詳しく説明する。

【0029】放電生成物である金属酸化物は半導体特性を示し、この放電生成物と電解質23との接触界面において、放電生成物のエネルギーバンドは電解質23側へ向って上方曲りとなる。このときに、放電生成物の表面に太陽や蛍光灯等の光エネルギーが照射されると、放電生成物の伝導帯に電子を励起して価電子帯にホールを生む。このホールは、上記バンドの曲りに沿って電解質23側へ運ばれ、負極部材22a表面で水酸イオンと反応して酸素と水を生成する。一方、伝導帯に励起された電子は、バンドの曲りに沿って、まだ酸化されていない負極部材22aへ移動し、やがて、金属製の負極部材22a-金属酸化物-電解質23の界面に達する。ここで、上記電子が、電解質23中の水と反応して水酸イオンを生成するとともに、未反応の金属部分はこれ以上還元できないため、金属酸化物である放電生成物を還元する。以上の経過を経て、光充電反応が進行する。

【0030】以上説明したように、第1の実施例、第2の実施例、第3の実施例に示した構成をとることによって、従来の密閉型光酸素2次電池にはない、酸素をエネルギー源とした放電と光エネルギーによる充電が可能で、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた2次電池を提供することができる。特に、高温環境下で長期に使用しても、電解質23が減少する恐れのない、耐久性に優れた密閉型光酸素2次電池を提供することができる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の密閉型光酸素2次電池によれば、以下の効果を奏することができる。請求項1記載の密閉型光酸素2次電池によれば、酸素触媒からなる正極と、金属製の負極部材からなる負極と、これら正極と負極とに接触する電解質と、上記正極と上記負極と上記電解質とが収容される電池ケースとを有し、該電池ケースには、上記負極をなす負極部材に光を入射する受光部が設けられ、上記負極部材の酸化反応と酸素の還元反応により放電され、該放電により負極部材に生成した放電生成物に光エネルギーを作用させることにより、該放電生成物を還元させるとともに酸素を生成して充電されるので、放電時に負極の表面に生成する放電生成物の光反応性を利用して、光エネルギーによる充電が実現する。すなわち、放電生成物である金属酸化物は半導体特性を示し、この放電生成物と電解質との接触界面において、放電生成物のエネルギーバンドは電解質側へ向って上方曲りとなる。この放電生成物に光エネルギーを作用させ、放電生成物の伝導帯に電子を励起さ

せて価電子帯にホールを生じせしめる。このホールを上記エネルギーバンドの曲りに沿って電解質側へ運び、負極部材の表面で水酸イオンと反応させて酸素と水を生成する。一方、伝導帯に励起された電子をエネルギーバンドの曲りに沿って負極部材へ移動させ、金属製の負極部材-金属酸化物-電解質の界面に達する。ここで、上記電子が、電解質中の水と反応し、水酸イオンを生成するとともに、放電生成物を還元する。

【0032】したがって、光2次電池であるにも拘わらず、半導体や化学励起物質よりなる光電極が不要になり、2電極系の簡単な構造になり、電池構造を簡易化することができる。そして、電解質を多孔体に吸収・保持させているので、多孔体中に保持された電解質中に空隙が形成され、負極と正極との間に、気体移動する通路が形成される。このため、正極表面への酸素の拡散が円滑になり、放電性能の優れた光酸素2次電池を実現できる。よって、放電性能に優れ、かつ、構造および製造が簡単で、省エネルギー性に優れ、光充電が可能な密閉型光酸素2次電池を提供することができる。

【0033】また、請求項2記載の密閉型光酸素2次電池によれば、充電時に負極で生成された酸素に加え、電解質中に溶存させた酸素も放電反応の活性物質として作用するので、さらに大電流の放電が可能になる。

【0034】さらに、請求項3記載の密閉型光酸素2次電池によれば、電解質中だけに酸素を溶存させる場合に比べ、多孔体の空隙に多量の酸素を存在させることができ、電解質中への酸素の溶解度による酸素量に限定されず、さらに、大電流の放電が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の密閉型光酸素2次電池に係る第1の実施例を示し、図2のX-X'線に沿う断面図である。

【図2】図1に示す第1の実施例の密閉型光酸素2次電池の斜視図である。

【図3】本発明の密閉型光酸素2次電池に係る第2の実施例を示す断面図である。

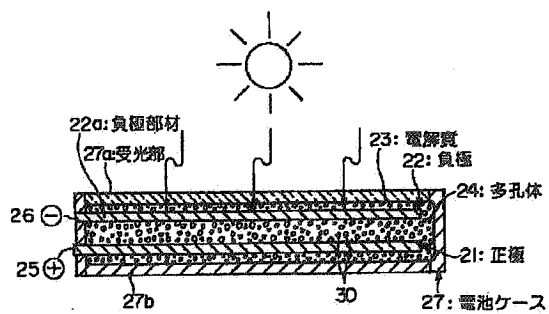
【図4】本発明の密閉型光酸素2次電池に係る第3の実施例を示す断面図である。

【図5】従来の光化学電池を示す構成図である。

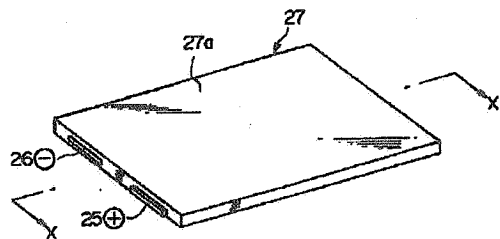
【符号の説明】

- 21…正極
- 22…負極
- 22a…負極部材
- 23…電解質
- 24…多孔体
- 27…電池ケース
- 27a…受光部
- 28・29…酸素
- 30…空隙

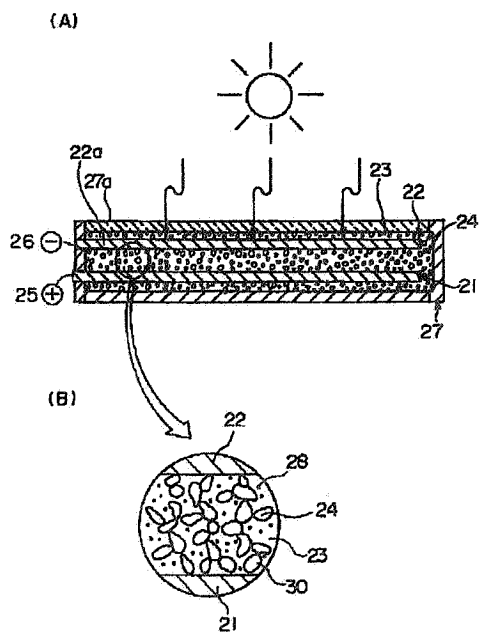
【図1】



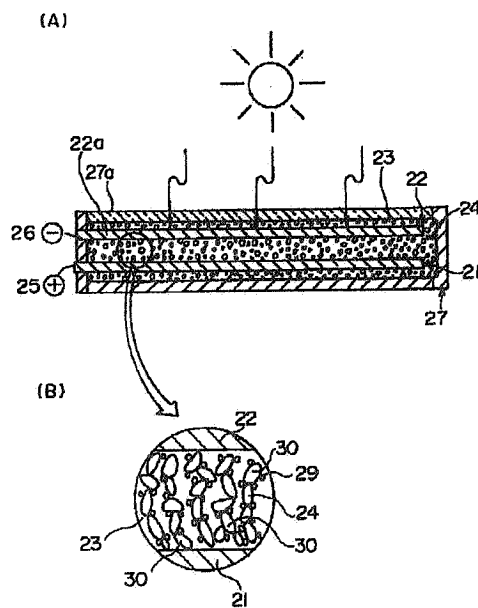
【図2】



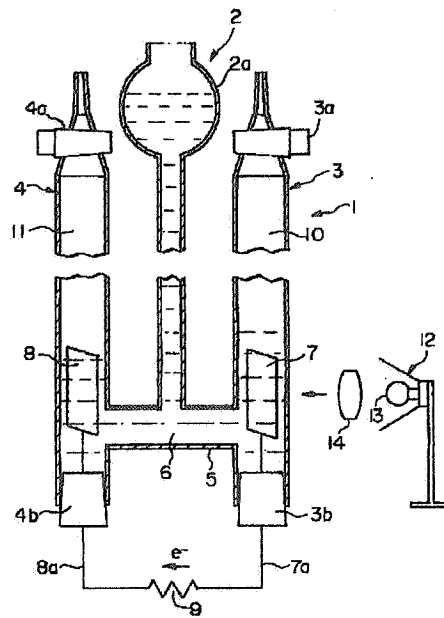
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 尾形 努

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内